日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年12月24日

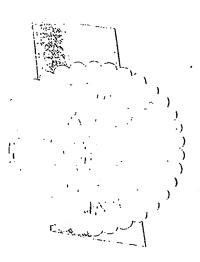
出 願 番 号 Application Number: 特願2003-428254

[ST. 10/C]:

[JP2003-428254]

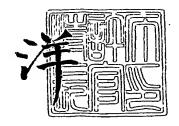
出 願 人
Applicant(s):

京セラ株式会社



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年12月 1日





【書類名】 特許願 【整理番号】 0000335771 【提出日】 平成15年12月24日 【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場

内

H05B 3/00

【氏名】 長迫 竜一

【特許出願人】

【識別番号】 000006633

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

【氏名又は名称】 京セラ株式会社 【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005337 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

セラミック体中にW、Mo、Re等の高融点金属を主成分とする発熱抵抗体を埋設し、該 発熱抵抗体の端部に接続する電極パッド上に 1 次メッキ層を介してリード部材をロウ材に より固定し、ロウ材保護の為に2次メッキを施したセラミックヒータにおいて、上記2次 メッキ層中へのロウ材成分の拡散層が 1 μ m以上でかつ前記 2 次メッキ層におけるロウ材 成分の拡散していない層の厚みが表面から 1 μ m以上であることを特徴とするセラミック ヒータ。

【請求項2】

前記 2 次メッキ層の粒子径が 5 μ m以下であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミッ クヒータ。

【書類名】明細書

【発明の名称】セラミックヒータ

【技術分野】

[0001]

本発明は、自動車用の空燃比検知センサ加熱用ヒータや気化器用ヒータ、半田ごて用ヒータなどに使用するセラミックヒータに関するものである。

【背景技術】

[0002]

従来より、アルミナを主成分とするセラミックス中に、W、Re、Mo等の高融点金属からなる発熱抵抗体を埋設してなるアルミナセラミックヒータが、一般的に用いられている。

[0003]

例えば、円柱状のセラミックヒータを製造する場合は、図1に示すようにセラミックロッド2とセラミックシート3を用意し、セラミックシート3の一方面にW、Re、Mo等の高融点金属のペーストを印刷して発熱抵抗体4とリード引出部5を形成した後、これらを形成した面が内側となるようにセラミックシート3を上記セラミックロッド2の周囲に巻付け、全体を焼成一体化することによりセラミックヒータ1を得ることができる。

[0004]

この時、セラミックシート3上には、発熱抵抗体4に直接リード引出部5が接続され、該リード引出部5の末端にスルーホール6が形成され裏面の電極パッド7と該リード引出部5がスルーホール6で接続されている。スルーホール6には、必要に応じて導体ペーストが注入される。

[0005]

そして、最終的なセラミックヒータ1では、図2に示すように側面に露出した電極パッド7にリード部材9をロウ材8によりロウ付けして接合し、このリード部材9から通電することにより発熱抵抗体4が発熱するようになっていた。

[0006]

セラミックヒータ1として、上記のようにリード部材9をロウ付けせず、前記電極パッド7に外部端子を押圧するタイプのものもあるが、現在の市場動向からすると、上記のようにリード部材9をロウ付けするタイプが主流となりつつある。

[0007]

ロウ付けに際し、図2に示すように高融点金属からなる電極パッド7上には、Ni、Cr等の耐熱金属材料からなる1次メッキ層10を形成し、その上にFe-Ni合金やNi、Cr等を含有する耐熱金属材料からなるリード部材9をロウ付けし、さらにロウ材8の保護のために2次メッキ層11を施すようにしていた。

【特許文献1】特開2001-126852号

【特許文献2】特開2002-146465号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

しかしながら、高融点金属からなる電極パッド7上に1次メッキ層10を形成し、耐熱金属材料からなるリード部材9をロウ付けした後高温雰囲気中に放置すると、ロウ付け強度が著しく低下するものが発生するという問題があった。

[0009]

このロウ付け強度が著しく低下するものを観察すると、ロウ付け部を保護するために形成した2次メッキ層にクラックが確認されることが判った。更にこの2次メッキ層を分析するとロウ材8の成分が表面層まで拡散していることを確認できた。

【課題を解決するための手段】

[0010]

本発明のセラミックヒータは、セラミック体中にW、Mo、Re等の高融点金属を主成

分とする発熱抵抗体を埋設し、該発熱抵抗体の端部に接続する電極パッド上に1次メッキ 層を介してリード部材をロウ材により固定し、ロウ材保護の為に2次メッキ層を施したセ ラミックヒータにおいて、上記 2 次メッキ層中へのロウ材成分の拡散層が 1 μ m以上でか つ前記2次メッキにおけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から1μm以上で あることを特徴とする。

[0011]

また、本発明のセラミックヒータは、前記 2 次メッキ層の粒子径が 5 μ m以下であるこ とを特徴とする。これにより、使用中の熱サイクルに対する耐久性をさらに向上させるこ とができる。

【発明の効果】

[0012]

本発明によれば、セラミック体中にW、Mo、Re等の高融点金属を主成分とする発熱 抵抗体を埋設し、該発熱抵抗体の端部に接続する電極パッド上に1次メッキ層を介してリ ード部材をロウ材により固定し、ロウ材保護の為に2次メッキを施したセラミックヒータ において、上記 2 次メッキ層中へのロウ材の拡散層が 1 μ m以上でかつ前記 2 次メッキ層 におけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から 1 μ m以上とすることで、高温 サイクル後の2次メッキ層表面のクラックの発生を防止するとともに、ロウ付け部の強度 低下を抑制する事が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

以下本発明のセラミックヒータの実施の形態を、図1を用いて説明する。これは、セラ ミックヒータ1の展開図を示した図である。

[0014]

セラミックシート3の表面には、発熱抵抗体4とリード引出部5が形成され、さらに、 その裏面側に形成される電極パッド7との間をスルーホール6で接合した構造となってい る。こうして準備されたセラミックシート3をセラミックロッド2の表面に、前記発熱抵 抗体4が内側になるように密着焼成することによりセラミックヒータ1とする。

[0015]

この焼結したセラミックヒータ1の電極パッド7には、図2に示すように焼成後1次メ ッキ層10を形成する。この1次メッキ層10は、リード部材9を電極パッド7の表面に ロウ付けする際に、ロウ材の流れを良くし、ロウ付け強度を増すためである。通常1~5 μm厚みの1次メッキ層10を形成する。1次メッキ層10の材質としては、Ni、Cr 、もしくはこれらを主成分とする複合材料を使用することができる。

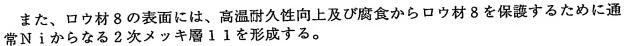
[0016]

この1次メッキ層10を形成する場合、メッキ厚みを管理するために、通常無電解メッ キを使用する。無電解メッキを使用する場合、メッキの前処理として P d を含有する活性 液に浸漬する。このPdを核にして置換するように1次メッキ層10が電極パッド7の上 に形成される。

[0017]

リード部材9を固定するロウ材8のロウ付け温度を1000℃程度に設定すれば、ロウ 付け後の残留応力を低減できるので良い。また、湿度が高い雰囲気中で使用する場合、A u系、Cu系のロウ材を用いた方がマイグレーションが発生しにくくなるので好ましい。 ロウ材8としては、Au、Cu、Au-Cu、Au-Ni、Ag、Ag-Cu系の物が使 用される。Au-Cuロウとしては、Au含有量が25~95重量%としAu-Niロウ としては、Au含有量が50~95重量%の成分量の物が使われる。Ag-Cuロウとし ては、Ag含有量を71~73重量%とすると、共晶点の組成となりロウ付け時の昇温、 降温時の異種組成の合金の生成を防止出来るために、ロウ付け後の残留応力を低減できる ので良い。また、湿度が高い雰囲気中で使用する場合、Au系、Cu系のロウ材8を用い た方がマイグレーションが発生しにくくなるので好ましい。

[0018]



[0019]

図 2 (b)に示すように、2次メッキ層 1 1 はロウ材 8 成分の拡散していない層 1 1 a と 拡散した11bが存在し、拡散していない層11aの厚み t 1を表面から1μm以上とす ることが良い。拡散していない層の厚み t l が l μ m未満であるとN i メッキの特性が十 分に示されない。例えば、ロウ材8としてAg-Cuロウを用いた場合、ロウ材8中に含 まれるCu成分が2次メッキ層11のニッケルと固溶して融点が下がる。2次メッキ層1 1のニッケルとロウ材 8 に含有される C u は、熱処理する事で全率固溶の固溶体成分を生 成する。この固溶体の物理的性質は、純ニッケルと比較して融点が低くなる性質がある。 Niメッキの融点が低下する事で、セラミックヒータ1を高温雰囲気中に放置したときに 2次メッキ層11の被膜中にクラックが生じ、そのクラック間を酸素が侵入し、ロウ材8 が酸化され口ウ付け部強度が劣化する。2次メッキ層11中に拡散するロウ材8に含有さ れるCuは、ロウ材8としてAg-Cuロウ材を用いたときにはCuが2次メッキ層11 中に拡散している。これに対しAgは、元来Niとの反応性が無いために、2次メッキ層 11中への拡散しない。2次Niメッキ層11中へロウ材8に含有される成分であるCu を拡散させないためには、2次メッキ層11を施した後の熱処理温度を変量させることで 、コントロールできる。2次メッキ層11後の熱処理の目的は、ロウ材8と2次メッキ層 11との密着性を向上させるために施される。拡散量を抑えるためには、シンター温度を 下げる。

[0020]

また、上記ロウ材成分の拡散した層11bの厚みt2は1μm以上とする。これはロウ 材8と2次メッキ層との密着性を向上させ、メッキ剥がれを防止するためである。

[0021]

なお、2次メッキ層11の厚みは2 μ m \sim 10 μ mの範囲が望ましい。これは、厚みが $2~\mu$ m未満であると耐酸化性が不十分であり、一方 $1~0~\mu$ mを越えるとメタライズ層とセ ラミックとの熱膨張差により耐久性が劣化するためである。

[0 0 2 2]

2次メッキ層11と2次メッキ層11にロウ材8成分の拡散していない層11a、拡散 した層11bの層の測定は、オージェ電子分光分析法、測定装置 走査型FE-オージェ 加速電圧5 K v 試料電流 電子分光分析装置PHI製Model680 測定条件 10 n A での線分析方法で行った。また、測定する部位は図2 a 部のロウ材メニスカス 中央部で行った。

[0023]

また、耐久性向上のためには、2次メッキ層11を構成する結晶の粒径を5μm以下に することが効果的である。この粒径が 5 μ m より大きいと、 2 次メッキ層 1 1 の強度が弱 く脆いために高温放置環境下ではクラックの発生が確認される。また、理由は定かでない が2次メッキ層11をなす結晶の粒径が小さい方がメッキの詰まりも良いためにミクロ的 な欠陥を防止出来る物と考えられる。また、2次メッキ層11をなす結晶の粒径はSEM にて単位面積当たりに含まれる粒径を測定しその平均値を平均粒径とした。算術平均に用 いた粒子は20個での個数で平均粒径を求めた。この2次メッキ層11は、硼素系の無電 解Niメッキを用いた。また、無電解メッキの種類は硼素系の無電解メッキの他にリン系 の無電解メッキ層被覆する事も可能であるが、高温環境下で使用される可能性があるとき は、通常硼素系無電解Niメッキを施すのが一般的である。2次メッキ後の熱処理温度を 変量させる事で、2次メッキ層11の粒径をコントロールする事が出来る。

次にリード部材 9 の材質としては、耐熱性良好なNi系やFe-Ni系合金等を使用す ることが好ましい。発熱抵抗体4からの熱伝達により、使用中にリード部材9の温度が上 昇し、劣化する可能性があるからである。

[0025]

中でも、リード部材 9 の材質としてNiやFe-Ni合金を使用する場合、その平均結 晶粒径を400μm以下とすることが好ましい。前記平均粒径が400μmを越えると、 使用時の振動および熱サイクルにより、ロウ付け部近傍のリード部材9が疲労し、クラッ クが発生するので好ましくない。他の材質についても、例えばリード部材 9 の粒径がリー ド部材9の厚みより大きくなると、ロウ材8とリード部材9の境界付近の粒界に応力が集 中して、クラックが発生するので好ましくない。

[0026]

なお、ロウ付けの際の熱処理は、試料間のバラツキを小さくするためには、ロウ材8の 融点より十分余裕をとった高めの温度で熱処理する必要があるが、リード部材9の平均結 晶粒径を400μm以下と小さくするためには、ロウ付けの際の温度をできるだけ下げ、 処理時間を短くすればよい。

[0027]

また、セラミックヒータ1の材質としては、Al2〇388~95重量%、SiО22 ~7重量%、CaOO. 5~3重量%、MgOO. 5~3重量%、ZrO21~3重量% からなるアルミナを使用することが好ましい。Al2 〇3 含有量をこれより少なくすると 、ガラス質が多くなるため通電時のマイグレーションが大きくなるので好ましくない。ま た、逆にAl2 〇3 含有量をこれより増やすと、内蔵する発熱抵抗体4の金属層内に拡散 するガラス量が減少し、セラミックヒータ1の耐久性が劣化するので好ましくない。ここ で、セラミックスとしてアルミナの例を示したが、本発明で示したことは、アルミナ質セ ラミックスに限定されることではなく、窒化珪素質セラミックス、窒化アルミニウム質セ ラミックス、炭化珪素質セラミックス等、また、セラミックヒータ1のみならず、Au系 のロウ付けを実施する全てのものに当てはまる現象である。

セラミックヒータ1の形状としては、円筒および円柱状に加え、板状のものであっても 構わない。

[0029]

板状のセラミックヒータ1の製法について説明すると、セラミックシート3の表面にW 、Mo、Re等の高融点金属を主成分とするペーストを用いて発熱抵抗体4、リード引出 部5、およびスルーホール6を形成し、その裏面には電極パッド7を形成する。そして、 発熱抵抗体4を形成した面にさらに別のセラミックシート3を重ねて密着し、1500~ 1600℃の還元雰囲気中で焼成することにより、板状のセラミックヒータ1とする。ま た、焼成後、電極パッド7の上には1次メッキ層を形成し、リード部材9をロウ材8で固 定した後、さらにロウ材8の上に2次メッキ層11を形成する。

[0030]

また、セラミックヒータ1の寸法については、例えば外径ないしは幅が2~20mm、 長さが40~200mm程度にすることが可能である。自動車の空燃比センサ加熱用のセ ラミックヒータ1としては、外径ないしは幅が2~4mm、長さが50~65mmとする ことが好ましい。

[0031]

さらに、自動車用の用途では、発熱抵抗体 4 の発熱長さが 3 ~ 1 5 mmとなるようにす ることが好ましい。発熱長さが3mmより短くなると、通電時の昇温を早くすることがで きるが、セラミックヒータ1の耐久性を低下させる。また、発熱長さを15mmより長く すると昇温速度が遅くなり、昇温速度を早くしようとするとセラミックヒータ1の消費電 力が大きくなるので好ましくない。ここで、発熱長さというのは、図1で示す発熱抵抗体 4の往復パターンの部分である。この発熱長さは、その目的とする用途により、選択され るものである。

【実施例】

[0032]

Al₂O₃を主成分とし、SiO₂、CaO、MgO、ZrO₂を合計10重量%以内 になるように調整したセラミックシート3を準備し、この表面に、W-Reからなる発熱 抵抗体4とWからなるリード引出部5をプリントした。また、裏面には電極パッド7をプ リントした。発熱抵抗体4は、発熱長さ5mmで4往復のパターンとなるように作製した

[0033]

そして、Wからなるリード引出部5の末端には、スルーホール6を形成し、 ここにペーストを注入する事により電極パッド7とリード引出部5間の導通をと った。スルーホール6の位置は、ロウ付けを実施した場合にロウ付け部8の内側に入るよ うに形成した。こうして準備したセラミックシート3をセラミックロッド2の周囲に密着 し、1500~1600℃で焼成することにより、セラミックヒータ1とした。

[0034]

その後、電極パッド7の表面にР d を含む活性液を用いた活性化処理を実施し、厚み3 μ mの無電解N i メッキからなる 1 次メッキ層 1 0 を形成し、A u − C u ロウを用いて 1 0 2 0 ℃でFe-Ni-Co合金からなるリード部材 9 をロウ付けした。その後 2 次メッ キ層11を厚み 6 μ mの無電電解N i メッキを施した。そしてH 2 - N 2 気流中での熱処 理温度を600℃、700℃、800℃、900℃と変量し、各々50本のサンプルを作 製し、熱処理後の製品を輪切り方向でクロス研磨にて分析用サンプルを作製した。

[0035]

なお、オージェ電子分光分析法、測定装置 走査型FE-オージェ電子分光分析装置PHI 製Model680 測定条件 加速電圧5Kv 試料電流 10nA で2次メッキ 層11の厚み、及び2次メッキ層11にロウ材8成分の拡散した11bを線分析結果より 測定した。

[0036]

これらの結果を、表1に示した。

【表1】

		熱処理温度	ロウ材非拡散厚みt1	ロウ材拡散層厚みt2
1	サンプルNO	ເຜງ	(µm)	(µm)
*	1	無し	5	0
*		500	4.9	0.1
Ŧ	3	600	4	1.0
	 	650	2.6	1.4
	$\frac{7}{5}$	700	2.9	2.1
	6	750	2	3
	- 5	800	1.5	3.5
-4	8	850	0.5	4.5
*		900	0.1	4.9
*	10	950	 	5
×	10	930	<u> </u>	

*は本発明の範囲外である。

[0037]

表1から判るように、熱処理温度の低い域では、2次メッキ層11中のロウ材8に含有 される成分の拡散は確認できない。但し、熱処理温度が高くなると2次メッキ層11中に 、ロウ材8中に含まれる元素であるCuが拡散していることを確認できる。

100381

また、2次メッキ後の熱処理は、2次メッキ層11とロウ材8の密着性向上の為に施さ れる。その効果を確認するために、各サンプル、リード部材 9 の屈曲試験を行い 2 次メッ キ層11の剥がれが発生するか否かの確認を行った。この試験の評価方法は、リード部材 9を90°方向に3往復の屈曲を行い、双眼の10倍に拡大し、2次メッキ層11の剥が れが発生しているか否かの判断を行った。

[0039]

これらの結果を、表 2 に示した。 【表 2】

サンプ°ルNO	熱処理温度 [℃]	屈曲後の メッキの剝がれの有無			
1	無し	有り			
2	500	· 有り			
3	600	無し			
4	650	無し			
5	700	無し			
6	750	無し			
7	800	無し			
8	850	無し			
9	900	無し			
10	950	無し			

[0040]

表2から判るように、熱処理の低い温度では、リード部材9を屈曲後にリード部材9に施されている2次メッキ層11の剥がれが生じていることを確認できた。500 $\mathbb C$ 以下の低い温度で熱処理したNo.1, 2 は、2次メッキ層11中へのロウ材8の拡散層が形成されなかった為に熱処理効果が十分に現れず、2次メッキ層11とロウ材8との密着性の向上に影響していないことを確認できた。これに対し、熱処理温度を600 $\mathbb C$ 以上とした $No.3\sim10$ にはNi メッキの剥がれは発生しないことが判った。これは、密着性を向上させるための拡散層が形成されている為と考える。

[0041]

N i メッキ中へのロウ材 8 に含有される成分の拡散量の品質への影響を確認するために、各サンプルを、4 0 0 \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} 雰囲気中のサイクル試験を実施し その後の表面のクラックの有無、及びリード部材 9 の引っ張り強度を確認した。

[0042]

これら結果を、表3に示した。

【表3】

サンプルNO	熱処理温度	400℃-3000サイクル 後		
777 10110	<u> </u>	クラック有無	ロウツケ部引っ張り強度	
1	無し	無し	2.0Kgf	
2	500	無し	2.5Kgf	
3	600	無し	4.0Kgf	
4	650	無し	4.3Kgf	
5	700	無し	4.7Kgf	
6	750	無し	5.1Kgf	
7	800	無し	5.0Kgf	
8	850	有り	2.0Kgf	
9	900	有り	1.8Kgf	
10	950	有り	2.0Kgf	

[0043]

表3から判るように、2次メッキ層11におけるロウ材8に含有される成分の拡散していない層の厚みが表面から1 μ m以下であるN o. 8, 9, 10 では、メッキ被膜中にロウ材8に含有される成分が十分に拡散しているために高温耐久後リード部材9の引っ張り強度が低下している事を確認できた。この試料を観察すると2次メッキ層11の表面にクラックが発生していることを確認できた。

【図面の簡単な説明】

[0044]

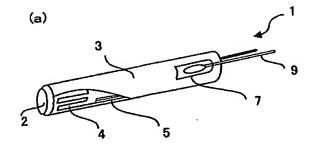
- 【図1】(a)は本発明のセラミックヒータの一実施形態を示す斜視図、(b)はその展開斜視図である。
- 【図2】(a)は本発明のセラミックヒータにおける電極パッド周辺の部分断面図、
- (b) はその拡大断面図である。

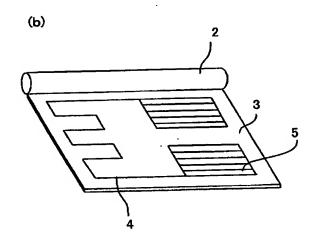
【符号の説明】

[0045]

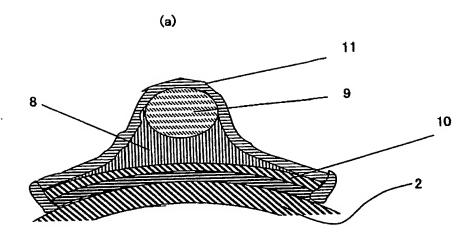
- 1:セラミックヒータ
- 2:セラミックロッド
- 3:セラミックシート
- 4:発熱抵抗体
- 5:リード引き出し部
- 6:スルーホール
- 7:電極パッド
- 8:ロウ材
- 9:リード部材
- 10:1次メッキ
- 11:2次メッキ
- 11a:ロウ材未拡散層
- 1 1b :ロウ材拡散層

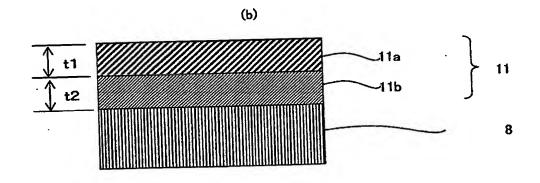
【書類名】図面 【図1】





[図2]





【書類名】要約書

【要約】

【課題】高融点金属からなる電極パッド上に1次メッキ層を形成し、耐熱金属材料からな るリード部材をロウ付けした後高温雰囲気中に放置すると、ロウ付け強度が著しく低下す るものが発生するという問題があった。

【解決手段】 2 次メッキ層中へのロウ材の拡散層が 1 μ m以上でかつ前記 2 次メッキ層に おけるロウ材成分の拡散していない層の厚みが表面から 1 µ m以上とする。

【選択図】図1

特願2003-428254

出願人履歴情報

識別番号

[000006633]

1. 変更年月日 [変更理由] 1998年 8月21日

住所変更

住 所 氏 名 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

京セラ株式会社

Document made available under the **Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP04/017404

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

> Number: 2003-428254

Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.